

POROUS BODY AND ITS PRODUCTION

Patent number: JP2000154273
Publication date: 2000-06-06
Inventor: SUZUKI MASAOKI; HASHIDA TAKU; ONO YUKIYOSHI
Applicant: MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD
Classification:
- **international:** C08J9/28; C08J9/36; C08L79/08; H01L21/312;
H01L21/768
- **european:**
Application number: JP19990256233 19990909
Priority number(s):

Abstract of JP2000154273

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a porous body excellent in heat insulation and dielectric properties by preparing a wet polyimide gel from a polyimide precursor as the starting material and drying the wet gel to obtain a dry polyimide gel.

SOLUTION: This porous body comprises a dry gel of a polyimide resin and has an apparent density of 800 kg/m³ and an average pore size of 1 μ m or lower. The polyimide resin preferably has a three-dimensional crosslinked structure. The porous body is produced e.g. by preparing a polyimide precursor, imidizing the precursor by a thermal or chemical treatment to give a polyimide resin, dissolving or swelling the polyimide resin in or with a solvent, preparing a wet gel from the resultant solution or swelled resin, and drying the wet gel to obtain a dry gel. Preferably, the drying step is done by supercritical drying since the gel is thereby prevented from shrinking in the step.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Patent Abstracts of Japan

This Page Blank (uspto)

Newly cited reference
(Document 5)

JP 2000-154273

Published on June 6, 2000

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-154273

(P2000-154273A)

(43) 公開日 平成12年6月6日 (2000. 6. 6)

(51) Int.Cl.	識別記号	F I	テラート* (参考)
C 0 8 J 9/28	1 0 1	C 0 8 J 9/28	1 0 1
9/36	C F G	9/36	C F G
C 0 8 L 79/08		C 0 8 L 79/08	A
H 0 1 L 21/312		H 0 1 L 21/312	B
21/768		21/90	S

審査請求 未請求 請求項の数15 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平11-256233
(22) 出願日 平成11年9月9日 (1999. 9. 9)
(31) 優先権主張番号 特願平10-263212
(32) 優先日 平成10年9月17日 (1998. 9. 17)
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000005821
松下電器産業株式会社
大阪府門真市大字門真1006番地
(72) 発明者 鈴木 正明
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内
(72) 発明者 橋田 卓
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内
(72) 発明者 小野 之良
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内
(74) 代理人 100072431
弁理士 石井 和郎

(54) 【発明の名称】 多孔質体およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 低密度で、平均孔径の小さな多孔質体およびその製造方法、ならびに断熱性の優れた断熱体および誘電性能に優れた絶縁体を有する半導体回路を提供すること。

【解決手段】 ポリイミド系樹脂の乾燥ゲルからなり、みかけ密度が800 kg/m³以下、平均孔径が1 μm以下である多孔質体。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリイミド系樹脂の乾燥ゲルからなり、みかけ密度が 800 kg/m^3 以下、平均孔径が $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下である多孔質体。

【請求項2】 前記ポリイミド系樹脂が三次元架橋構造を有する請求項1記載の多孔質体。

【請求項3】 前記乾燥ゲルがエアロゲルである請求項1記載の多孔質体。

【請求項4】 請求項1～3のいずれかに記載の多孔質体を焼成した炭素材からなり、みかけ密度が 800 kg/m^3 以下、平均孔径が $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下である多孔質体。

【請求項5】 ポリイミド系樹脂の湿潤ゲルを得るゲル化工程、および前記湿潤ゲルの溶媒を除去してポリイミド系樹脂の乾燥ゲルを得る乾燥工程を含む多孔質体の製造方法。

【請求項6】 前記ゲル化工程が、ポリイミド前駆体の溶液または膨潤体を得る工程、および前記溶液または膨潤体中のポリイミド前駆体をイミド化処理する工程を含む請求項5記載の多孔質体の製造方法。

【請求項7】 前記ゲル化工程が、ポリイミド前駆体をイミド化してポリイミド系樹脂を得る工程、前記ポリイミド系樹脂の溶液または膨潤体を得る工程、および前記溶液または膨潤体中のポリイミド系樹脂を架橋処理する工程を含む請求項5記載の多孔質体の製造方法。

【請求項8】 前記ゲル化工程が、前記ポリイミド前駆体の溶液または膨潤体を得る工程、前記ポリイミド前駆体の溶液または膨潤体を架橋処理してポリイミド前駆体の湿潤ゲルを得る工程、および前記湿潤ゲル中のポリイミド前駆体をイミド化処理する工程を含む請求項5記載の多孔質体の製造方法。

【請求項9】 ポリイミド前駆体の溶液または膨潤体を得る工程、前記ポリイミド前駆体の溶液または膨潤体を架橋処理してポリイミド前駆体の湿潤ゲルを得るポリイミド前駆体のゲル化工程、前記ポリイミド前駆体の湿潤ゲルの溶媒を除去して前記ポリイミド前駆体の乾燥ゲルを形成する乾燥工程、および前記ポリイミド前駆体の乾燥ゲルをイミド化処理してポリイミド系樹脂の乾燥ゲルを得る工程を含むことを特徴とする多孔質体の製造方法。

【請求項10】 前記乾燥工程が、超臨界乾燥処理であって、得られる乾燥ゲルがエアロゲルである請求項5～9のいずれかに記載の多孔質体の製造方法。

【請求項11】 前記ポリイミド系樹脂の乾燥ゲルを 500°C 以上の不活性雰囲気下で加熱処理し炭素材からなる多孔質体を得る焼成処理工程を含む請求項5～10のいずれかに記載の多孔質体の製造方法。

【請求項12】 得られる多孔質体のみかけ密度が 800 kg/m^3 以下、平均孔径が $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下である請求項5～11のいずれかに記載の多孔質体の製造方法。

【請求項13】 請求項1記載の多孔質体を容器内に充

填してなる断熱体。

【請求項14】 前記容器が気体遮蔽性の容器であり、かつ前記容器内が減圧されている請求項13記載の断熱体。

【請求項15】 請求項1記載の多孔質体を用いて、基板上に配置された複数の電極線間を絶縁する層間絶縁膜を形成した半導体回路。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、建材、断熱材および絶縁材料などに利用される耐熱性に優れた多孔質体およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】ポリイミド系樹脂は、耐熱性および絶縁性に優れ、液晶配向膜、半導体回路の層間絶縁膜など広範な応用がなされている。このようなポリイミド系樹脂の特長を活かし、従来の汎用樹脂の代替としてポリイミド系樹脂を用いて製品の高性能化を図ることが検討されている。またポリイミド系樹脂に新たな機能を持たせて、ポリイミド系樹脂へのさらなる高付加価値化が検討されている。このようなポリイミド系樹脂の技術展開の例として、ポリイミド系樹脂を多孔質化することによって、誘電率または熱伝導率を低下させる試みがある。例えば、特開平5-205526号公報や、サーマル・コンダクティビティ誌第18巻第437～443頁1985年（著者D. D. バーレイ、題目サーマルコンダクティビティ オブ ア ポリイミド フォーム）に、ポリイミド系樹脂を多孔質化する技術が開示されている。

【0003】前記公報には、ポリイミドマトリクスと熱分解性ポリマーマトリクスのブロック共重合体を形成し、成膜後に加熱処理して熱分解性ポリマーを除去して多孔質化する方法が開示されている。また、前記論文には、ポリイミドを発泡剤によって発泡してフォームにする方法が開示されている。ポリイミド系樹脂自体は、耐薬品性が高く、またガラス転移点が 300°C 以上であるため、成形加工が難しい材料である。したがって、この樹脂を多孔質化する方法についても、それぞれ長所・短所が存在する。例えば、断熱材として用いる場合について考える。前記公報記載の方法では、孔径 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下の微細な多孔質体を得ることができる。しかし、熱分解するための加熱工程があるため、耐熱性の低い基材に対して適用できないという問題があった。また、前記論文記載の技術では、数 $100\text{ }\mu\text{m}$ オーダーの気泡が生じるため、断熱性をさらに向上させるには、この気泡を微細化する必要がある。上記のような方法以外にも、ポリイミド系樹脂を多孔質化する技術が種々試みられている。しかし、ポリイミド系樹脂から多孔質体を得るための技術はいまだ確立されておらず、必要となった用途に応じて、その都度研究がされているといった状況である。つまり、ポリイミド系樹脂から低密度で、平均孔径の小さ

な多孔質体を得るための方法が望まれている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】上記問題に鑑み、本発明は、低密度で、平均孔径の小さな多孔質体を提供することを目的とする。また、このような多孔質体を製造する方法を提供することを目的とする。さらに本発明は、断熱性の優れた断熱体および誘電性能に優れた絶縁体を有する半導体回路を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】前述の目的に鑑み、本発明の多孔質体は、ポリイミド系樹脂の乾燥ゲルからなり、みかけ密度が 800 kg/m^3 以下、平均孔径が $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下であること特徴とする。また、ポリイミド系の乾燥ゲルを焼成した炭素材からなり、みかけ密度が 800 kg/m^3 以下、平均孔径が $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする。さらに、本発明は、ポリイミド系樹脂の湿潤ゲルを得るゲル化工程、および前記湿潤ゲルの溶媒を除去してポリイミド系樹脂の乾燥ゲルを得る乾燥工程を含む多孔質体の製造方法を提供する。また、本発明による多孔質体の製造方法は、ポリイミド前駆体の溶液または膨潤体を得る工程、前記ポリイミド前駆体の溶液または膨潤体を架橋処理してポリイミド前駆体の湿潤ゲルを得るポリイミド前駆体ゲル化工程、前記ポリイミド前駆体の湿潤ゲルの溶媒を除去して前記ポリイミド前駆体の乾燥ゲルを形成する乾燥工程、および前記ポリイミド前駆体の乾燥ゲルをイミド化処理してポリイミド系樹脂の乾燥ゲルを得る工程を含むことを特徴とする。本発明の多孔質体の製造方法は、上記の工程で得られたポリイミド系樹脂の乾燥ゲルを不活性気体雰囲気の下、 500°C 以上で加熱処理して炭素材からなる多孔質体を得る焼成処理工程を含むことを特徴とする。また、本発明による断熱体は、上記のいずれかの方法で作製された多孔質体を容器内に充填してなることを特徴とする。ここにおいて、前記容器が気体遮蔽性の容器であり、かつ前記容器内が減圧されていることが好ましい。さらに、本発明による半導体回路は、上記のいずれかの方法によって作製された多孔質体を用いて、基板上に配置された複数の電極線間を絶縁する層間絶縁膜を形成していることを特徴とする。

【0006】

【発明の実施の形態】本発明による多孔質体は、連続する微小な孔を有し、微細なゲル骨格の乾燥ゲルからなる構造体である。このような構造を有することによって、優れた断熱性能を発揮することができる。また、空隙率が高いため、低誘電率の絶縁体となることができる。なお、乾燥ゲルは、溶媒を含む樹脂がゲル骨格を形成した湿潤ゲルを乾燥することによって得られるものである。そして、乾燥ゲル中の溶媒が抜けた空間（孔）には空気が存在し、固体状態である。また、乾燥ゲルが、湿潤ゲルを超臨界乾燥したエアロゲルであると、断熱性能およ

び誘電性能が向上して都合がよい。

【0007】また、ポリイミド系樹脂は、原料から前駆体であるポリアミド酸（以下、「ポリイミド前駆体」という。）を得て、ついでこの前駆体をイミド化することによって得ることができる。本発明におけるポリイミド系樹脂は、一般的にポリイミドとして分類されるもの以外に、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミドなどのイミド環構造を主鎖骨格に有する合成高分子を広く含む。そして、いずれも耐熱性、絶縁性、耐薬品性および耐環境性に優れているものである。

【0008】以下に、本発明の多孔質体について説明する。本発明の多孔質体は、ポリイミド系樹脂からなる乾燥ゲルであり、ポリイミド系樹脂がゲルのマトリックス骨格を構成し、その空孔内には空気が存在している。特に、乾燥ゲルのみかけ密度が 800 kg/m^3 以下、平均孔径が $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下である場合は、熱絶縁性である断熱性能と電気絶縁性である誘電性能に優れた多孔質体となる。ここで、多孔質体の熱伝導率は、多孔質体の骨格部の熱伝導率、空孔内の気体の熱伝導率および輻射対流による熱伝導率の合計から求められ、それぞれの熱伝導率を低下させることによって断熱性能の向上をはかることができる。本発明の多孔質体は、ゲルの骨格が空気の流れを遮断しているため、輻射対流による熱伝導率は、他の2つの熱伝導率と比較して極めて小さい。したがって、空孔内の気体の熱伝導率も低下する。

【0009】特に、本発明の多孔質体の平均孔径は 100 nm 以下であるのが好ましい。この場合、平均孔径が空気中の分子の平均自由行程と同等またはそれ以下となり、空孔内の気体の熱伝導率が急激に低下し、多孔質体の断熱性能が向上するからである。なお、多孔質体の平均孔径の下限は、小さいほど好ましいが、本発明においては 1 nm 程度であればよい。みかけ密度は 500 kg/m^3 以下であるのが好ましい。この場合、骨格の容積が小さくなり、多孔質体の骨格部の熱伝導率を低下させることができるからである。なお、多孔質体のみかけ密度の下限は、小さいほど好ましいが、本発明においては 50 kg/m^3 程度であればよい。また、本発明の多孔質体の形状としては、ブロック状、シート状、板状、粉体状などいかなる形状でも良い。

【0010】つぎに、本発明の多孔質体は、上記のポリイミド系樹脂の乾燥ゲルを焼成することによって得られる炭素材からなってもよい。この炭素材からなる多孔質体は、前記乾燥ゲルの形状を保持し、みかけ密度が 800 kg/m^3 以下、平均孔径が $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下であると、特に優れた性能を有している。一般に、ポリイミド系樹脂を焼成処理によって炭素化させたものが、電極材料や活性炭などに用いられている。本発明の炭素材からなる多孔質体は、低密度の炭素材で構成されているため、比表面積が大きく、炭素材としての性能も優れている。特に、ブルナウアー・エメット・テラー（BET）法で測

定した比表面積の値が、 $400\text{ m}^2/\text{g}$ 以上あるものが炭素材として優れた性能を有する。そのため、炭素材として用いる場合には、焼成する前のポリイミド系樹脂の乾燥ゲルもBET比表面積が $400\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の値であるのが好ましい。

【0011】ここで、図1に、本発明の多孔質体を用いて作製した断熱体の断面図を示す。本発明による多孔質体1をコア材として用い、気体遮蔽性の容器2に挿入する。ついで、容器2を排気した後に容器を密封することによって断熱体を作製する。容器2内を真空排気することで、より高性能な真空断熱体となる。この断熱体を用いる場合、多孔質体の平均孔径は 100 nm 以下であるのが好ましい。なぜなら、この場合、従来の粉末からなる真空断熱材を充填した容器内を 0.01 Torr 程度の真空度に排気した場合に得られる熱伝導率と同程度の熱伝導率を、容器内を $10\sim 100\text{ Torr}$ 程度の真空度に排気しただけで得ることができるからである。このような効果は、本発明の多孔質体の形状に依存して得られるものである。このような優れた性能を発揮する本発明の多孔質体は、半導体回路の層間絶縁膜として好適に用いることができる。図2に、本発明の多孔質体からなる層間絶縁膜を有する半導体回路の一実施の形態の概略断面図を示す。図2に示すように、半導体基板3上に金属などの電極4を配線し、その電極間を埋設するように本発明の多孔質体からなる層間絶縁層5を形成する。さらに、層間絶縁層5の上部に保護層6を形成する。保護層6を形成せずに、さらに上層に素子を形成して多層構造の回路としてもよい。

【0012】本発明の多孔質体は、ゲルの骨格部の容積に対して空気の占有する容積が大きく、かつ空孔が小さく緻密であるため、優れた強度を保持し得る。そのため、前記半導体回路において、構造強度を維持する低誘電率の誘電体として好適に用いることができる。したがって、本発明の多孔質体を半導体回路やプリント基板などに用いると、絶縁体の誘電損失を低下することができる。また、信号の伝搬速度の高速化を図ることができる。また、電気・電子機器の高周波電力損失を低下することができる。さらに、モータなどの回転機に应用すると高周波での電力漏洩を低減することができ、機器の省エネルギー化を図ることができる。つぎに、本発明の多孔質体の製造方法について説明する。本発明の多孔質体の製造方法は、大きく分けて2種類あげられる。それぞれの製造方法における工程の順序について、図3を用いて説明する。

【0013】図3のA法～C法は、ポリイミド湿潤ゲルを得てから、これを乾燥してポリイミド系樹脂の乾燥ゲルを得る方法であり、ポリイミド湿潤ゲルを製造するプロセスによって分けて示している。A法においては、ポリイミド前駆体をイミド化してポリイミド系樹脂を形成し、このポリイミド系樹脂を溶媒に溶解して溶液にした

後、または親和性を持たせて湿潤性を与えたポリイミド系樹脂の膨潤体にした後、架橋処理などによってゲル化して、ポリイミド湿潤ゲルを得る。B法においては、ポリイミド前駆体の溶液、またはポリイミド前駆体の膨潤体を得た後、前記溶液または膨潤体をゲル化し、得られたポリイミド前駆体の湿潤ゲルを、湿潤状態のままイミド化してポリイミド湿潤ゲルを得る。湿潤状態で加熱処理してイミド化する場合には、高沸点の溶剤を選択する。または、化学処理によってイミド化する。C法においては、ポリイミド前駆体の溶液、またはポリイミド前駆体の膨潤体を得た後、前記溶液または膨潤体をゲル化処理するとともに、ゲル化促進のための加熱処理を併せて行い、イミド化処理を同時に行ってポリイミド湿潤ゲルを得る。これらの方法を比較すると、A法は、B法およびC法と異なり、イミド化時のゲル収縮が生じるプロセスがないため、工法による寸法設計が容易であるという長所がある。しかし、溶媒に対して可溶性または湿潤性のポリイミド分子構造を選択しなければならないという制限がある。

【0014】また、D法においては、ポリイミド前駆体の溶液、またはポリイミド前駆体の膨潤体を得た後、これらの溶液または膨潤体をゲル化してポリイミド前駆体の湿潤ゲルを得る。続いて、このポリイミド前駆体の湿潤ゲルを乾燥工程によって乾燥ゲルにし、イミド化して、ポリイミド系樹脂の乾燥ゲルを得る。このD法は、溶媒に溶けやすいポリイミド前駆体によって、多孔質体の骨格形成をしておくことができるため、製造作業がしやすいという特徴がある。特に、溶媒に溶けにくいポリイミド系樹脂を得る場合に有効である。この場合、得られた乾燥ゲルの再湿潤を防ぐために、最後のイミド化は加熱処理の乾式プロセスでおこなうことが適している。また、炭素材からなる多孔質体を得る場合には、上記のようにして得たポリイミド系樹脂の乾燥ゲルを加熱して炭化処理する工程を含む。炭化処理は、その処理中に乾燥ゲルが燃焼してしまうことを避けるために、真空中、または不活性気体中で行う。特に簡便な方法としては、チッ素、アルゴンなどの不活性雰囲気下、 500°C 以上の温度雰囲気下で焼成するのが好ましい。 500°C 以上であれば乾燥ゲルの炭化が進行する。完全に炭化するためには加熱温度は 800°C 以上、好ましくは 1000°C 以上であるのがよい。また、炭化を効率に進行させるという理由から、温度の上限は 1500°C 程度であればよい。

【0015】さらに、得られた多孔質体を活性炭として用いる場合には、この炭化処理に加えて、水蒸気や無機塩などによる賦活処理を行ってもよい。次に、本発明の多孔質体の製造方法を、図3を参照しながら詳細に説明する。

【0016】(1) A法について
(i) 工程A-1

工程A-1において、まず、ポリイミド前駆体を合成する。ポリイミド系樹脂は、通常、芳香族または脂肪族のテトラカルボン酸二無水物化合物（以下、「化合物a」という。）と、芳香族または脂肪族のジアミン化合物（以下、「化合物b」という。）との縮合反応で合成される。そこで、ここでは化合物aと化合物bが縮合してポリイミドの前駆体であるポリアミド酸を生成する。このポリイミド前駆体は、有機溶媒に可溶であるため、シート状などの形状に加工することができる。ポリイミド前駆体、および工程A-2において得られるポリイミド系樹脂の有機溶媒への溶解性を高めるには、化合物aおよび化合物bの分子構造を選択すればよい。エーテル基やケトン基などを主鎖に有する化合物、フェニル基、アルキル基、トリフルオロメチル基などの嵩高い基を側鎖に有する化合物などが溶媒に溶解しやすい。また、置換基として、水酸基、スルホ基、カルボキシル基、アミノ基などを導入することによって、ポリイミド前駆体およびポリイミド系樹脂の溶解性および湿潤性を向上させることができる。さらに、これらの置換基は、ゲル化させるときの架橋部分としての役割を果たす。

【0017】化合物aとしては、例えば無水ピロメリット酸、ビスフェニルテトラカルボン酸二無水物、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、4, 4'-ヘキサフルオロイソプロピリデンビス（フタル酸無水物）、シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物などがあげられる。これらは、それぞれ単独で、または本発明の効果を損なわない範囲で任意に組み合わせ用いることができる。また、化合物bとしては、パラフェニレンジアミン、メタフェニレンジアミン、ビス（4-アミノフェニル）エーテル、4, 4'-ジアミノトリフェニルメタン、2, 2'-ビス（4-アミノフェニル）-ヘキサフルオロプロパン、4, 4'-ジアミノ-4"-ヒドロキシトリフェニルメタン、3, 3'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジアミノビフェニル、2, 2'-ビス（3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル）-ヘキサフルオロプロパン、3, 5-ジアミノ安息香酸などがあげられる。これらは、それぞれ単独で、または本発明の効果を損なわない範囲で任意に組み合わせ用いることができる。なお、原料である化合物aおよび化合物bは、ポリイミド構造の樹脂が形成できるものであれば、これらに限定されるものではない。

【0018】ポリイミド前駆体の合成に用いる溶媒としては、N-メチルピロリドン、N, N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルフォキシド、ヘキサメチルホスホルアミドなどがよく用いられる。その他にも、得られるポリイミドの分子構造によって、クレゾール、テトラヒドロフラン、ジオキサン、メタノールなどが用いられる。これらは、単独、あるいは任意に混合して用いることができる。さらに、上記の中で、沸点が100℃以上

の高沸点の溶媒は、ポリイミド前駆体の合成だけでなく、工程A-2の加熱処理を伴うポリイミド系樹脂の合成にも用いることができる。

【0019】(ii)工程A-2

さらに、このポリイミド前駆体を、加熱処理、または無水酢酸、ヒリジンなどの脱水した溶剤を用いる化学処理によってイミド化し、ポリイミド系樹脂を得ることができる。得られたポリイミド系樹脂は、耐溶剤性が高く、溶媒には難溶なものが多い。ポリイミド前駆体からポリイミドにするイミド化処理は、加熱処理と化学処理に大別される。加熱処理によるイミド化は、50~400℃程度の加熱によって行う。好ましくは100~300℃の範囲の温度で加熱を行う。イミド化は、ポリアミド酸から脱水してイミド環を形成する反応であるため、急激に加熱温度を上昇させずに、例えば100℃で1時間、200℃で1時間、300℃で1時間というように段階的に温度をあげて処理するのがよい。また、雰囲気としては、空気のほか、チッ素またはアルゴンなどの不活性雰囲気で行うのが好ましい。また、真空中での熱処理でもよい。化学処理によるイミド化としては、例えば無水酢酸、ヒリジンなどの脱水溶剤中にポリイミド前駆体を浸漬して、イミド環を形成させる。なお、この方法は湿式であるため、D法のようにポリイミド前駆体の乾燥ゲルのイミド化に利用するには適していない。

【0020】(iii)工程A-3

次に、ポリイミド系樹脂溶液または膨潤体を得る。このときに用いる溶媒としては、上記の合成用溶媒の他に、キシレン、トルエン、ヘキサン、シクロヘキサン、2-ブタノン、メタノール、エタノール、2-メトキシエタノール、ジクロロメタン、ジクロロエタンなどの極性溶媒や非極性溶媒を、それぞれ単独で、または任意に混合して用いることができる。また、これらに水を加えて湿潤させることもできる。さらに、樹脂の骨格に水酸基、カルボキシル基、スルホ基などの親水基を有する場合には、水のみを用いることができる。ポリイミド系樹脂の溶液は、樹脂成分が溶解する溶媒を選択し、最終得ようとする乾燥ゲルのみかけ密度となるように樹脂成分重量と溶媒容積を調整して作製する。ポリイミド系樹脂の膨潤体も、前述したような樹脂成分が膨潤する溶媒を選択して、最終的に得ようとする乾燥ゲルのみかけ密度となるように樹脂成分重量と溶媒容積を調整して作製する。このときの溶媒は、単独溶媒だけでなく混合溶媒でもよい。単独溶媒の場合には、樹脂成分と親和性が高いが溶解しないものが好ましい。例えば、水酸基を有する樹脂成分の場合には、水、アルコール系の溶媒が適している。混合溶媒の場合には、樹脂成分が溶解するものと非溶解のもの、例えばN-メチルピロリドンとメタノールなどが選択できる。さらに、混合する溶媒がそれぞれ相溶しない場合には、樹脂成分と混合した際に相溶-非相溶状態のエマルジョンを形成してもよい。

【0021】(iv)工程A-4

次に、ポリイミド系樹脂の溶液または膨潤体から湿潤ゲルを得るゲル化方法について述べる。膨潤体の場合には、溶媒の種類によっては、その状態でゲル化してしまうことがある。ゲルの強度を高めるためには、架橋を行わせることが効果的である。樹脂成分に、水酸基、カルボキシル基、スルホ基、アミノ基などを導入しておき、これと反応する架橋剤を添加して架橋を行わせる。架橋剤としては、樹脂成分中の官能基と反応する官能基を有しているものであればよい。このような官能基としては、例えば水酸基、メチロール基、アミノ基、イソシアネート基、エポキシ基、アルデヒド基、カルボキシル基、クロロホルミル基、クロロシリル基、アルコキシシリル基などを用いることができる。これらの官能基を有する架橋剤は、強度を保持するために官能基を2つ以上有しているのが好ましい。また、これらを架橋するために酸、塩基、酸無水物などを硬化剤として加えることもできる。

【0022】具体的な架橋剤としては、例えばエチレングリコール、1,4-ブタンジオール、シクロペンタン-1,2-ジオールなどのジオール類、グリセリン、ペンタエリスリトールなどの多価アルコール類、フェノール樹脂、メラミン樹脂などのメチロール基含有樹脂類、アンモニア、メチルアミンなどのアミン類、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、フェニレンジアミン、ジエチレントリアミンなどの多価アミン類、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートなどのイソシアネート類、フェニルグリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ノボラックジグリシジルエーテルなどのエポキシ樹脂類、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、フルフラール、ベンズアルデヒドなどのアルデヒド類、グリオキサール、スクシンジアルデヒド、グルタルジアルデヒド、フタルアルデヒドなどのジアルデヒド類、マレイン酸、シュウ酸、アジピン酸、スベリン酸、セバシン酸、フタル酸などのジカルボン酸類およびその酸クロライド化合物類、無水フタル酸、無水マレイン酸などの酸無水物類、テトラクロロシラン、トリクロロシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシランなどのシラン化合物類およびそれらが縮合したシランオリゴマー類などを用いることができる。もちろん、本発明において用いることのできる架橋剤はこれらのみに限定されるものではない。

【0023】(v)工程A-5

次に、湿潤ゲルから乾燥ゲルを得る乾燥工程について述べる。乾燥処理には、自然乾燥、加熱乾燥、減圧乾燥の通常乾燥法や、超臨界乾燥法、凍結乾燥法を用いることができる。乾燥ゲルを低密度にするために湿潤ゲル中の固体成分量を少なくするとゲル強度が低下する。また、

通常、ただ単に乾燥しただけの乾燥法では、溶媒蒸発時のストレスによってゲルが収縮してしまう。前述の架橋処理は、この乾燥収縮を抑制することにも効果がある。また、乾燥方法として超臨界乾燥や凍結乾燥を用いることによって、乾燥時のゲルの収縮を防ぐことができる。超臨界乾燥法や凍結乾燥法では、溶媒を液体状態から相状態を変えることによって、気液界面を無くして表面張力によるゲル骨格へのストレスを無くして乾燥することができるため、乾燥時のゲルの収縮を防ぐことができ、低密度の乾燥ゲルの多孔質体を得るのに適した方法である。特に、超臨界乾燥法で作られた乾燥ゲルをエアロゲルと呼ぶ。

【0024】この超臨界乾燥に用いる溶媒は、湿潤ゲルの溶媒を用いることができるが、超臨界乾燥において扱いやすい溶媒に置換しておくのが好ましい。置換する溶媒としては、直接その溶媒を超臨界流体にするメタノール、エタノールやイソプロパノールなどのアルコール類や二酸化炭素が挙げられる。さらに、これらの超臨界流体で溶出しやすいアセトン、酢酸イソアミルやヘキサンなどの一般的な取扱いしやすい有機溶剤に置換していてもよい。超臨界乾燥条件としては、オートクレーブなどの圧力容器中で行い、例えばメタノールではその臨界条件である臨界圧力8.09MPa、臨界温度239.4℃以上にし、温度一定の状態で圧力を徐々に開放して乾燥を行う。また、二酸化炭素の場合には、臨界圧力7.38MPa、臨界温度31.1℃以上にし、同じように温度一定の状態で超臨界状態から圧力を開放して気体状態にして乾燥を行う。

【0025】(2)B法について

(i)工程B-1

B法においては、まず工程A-1と同様にしてポリイミド前駆体を調製する。

(ii)工程B-2

ついで、工程A-3と同様にして、ポリイミド前駆体の溶液または膨潤体を得る。この場合、ポリイミド系樹脂の溶液または膨潤体を得るために用いる溶媒と同じ溶媒を用いることができる。ここで、ポリイミド前駆体であるポリイミド酸のカルボン酸部分に、トリエチルアミンなどの三級アミンを形成させることで、水との親和性を上げて膨潤させることができる。すなわち、ポリイミド前駆体を溶解または膨潤させるためには、トリエチルアミンなどの三級アミンを、前駆体であるポリイミド酸のカルボン酸部分と反応させて塩構造にするのが好ましい。ポリイミド前駆体の有機溶媒または水に対する親和性を制御して、溶解、膨潤状態を制御することができるからである。ポリイミド前駆体の溶液は、樹脂成分が溶解する溶媒を選択し、最終得ようとする乾燥ゲルのみかけ密度となるように樹脂成分重量と溶媒容積を調整して作製する。また、ポリイミド前駆体の膨潤体も、前述したような樹脂成分が膨潤する溶媒を選択して、最終的に

得ようとする乾燥ゲルのみかけ密度となるように樹脂成分重量と溶媒容積を調整して作製する。

【0026】このときの溶媒は、単独溶媒だけでなく混合溶媒でもよい。単独溶媒の場合には、樹脂成分と親和性が高いが溶解しないものが好ましい。例えば、水酸基を有する樹脂成分の場合には、水、アルコール系の溶媒が適している。さらに、ポリイミド前駆体の場合には、その樹脂骨格であるポリアミド酸のカルボン酸部にトリエチルアミンなどの三級アミンを形成させることで水との親和性を上げて膨潤させることができる。混合溶媒の場合には、樹脂成分が溶解するものと非溶解のもの、例えばN-メチルピロリドンとメタノールなどが選択できる。さらに、混合する溶媒がそれぞれ相溶しない場合には、樹脂成分と混合した際に相溶-非相溶状態のエマルジョンを形成してもよい。

【0027】(iii)工程B-3

次に、ポリイミド前駆体の溶液または膨潤体を、前記工程A-4と同様にしてゲル化し、ポリイミド前駆体の湿潤ゲルを得る。

(iv)工程B-4および工程B-5

ついで、ポリイミド前駆体の湿潤ゲルをイミド化してポリイミド湿潤ゲルを得、乾燥してポリイミド乾燥ゲルを得る。この工程は、前記工程A-2およびA-5と同様に行えばよい。

【0028】(3) C法およびD法について

C法は、工程C-3において、イミド化およびゲル化を同時に行うこと以外は、B法と同じである。工程C-3においては、ポリイミド前駆体を湿潤状態で加熱してイミド化してもよい。すなわち、ポリイミド前駆体がポリイミドになることで、溶媒に対して不溶化または非相溶化し、ゲルを形成する。この場合も、架橋処理を行うことでゲルの強度を補強することができる。また、D法は、イミド化工程と乾燥工程の順序が逆であること以外は、B法と同じである。このようにA法~D法のいずれかにおいて得られたポリイミド乾燥ゲルは、そのまま多孔質体として用いることができるが、さらに炭化処理を行って炭素材とすることもできる。そして、この炭素材を多孔質体として用いることもできる。この炭化処理は、電気炉、雰囲気炉、乾留炉などの加熱炉中に乾燥ゲルを入れて加熱することにより行う。特に、チッ素、アルゴンなどの不活性雰囲気下で、ポリイミド系樹脂の一般的な耐熱上限である500℃以上で熱処理することで行えばよい。この温度以上であれば、ポリイミド系樹脂は自己縮合して炭化する。

【0029】次に、上記の方法で得られる本発明の多孔質体の特徴について述べる。本発明の製造方法によると、みかけ密度1000 kg/m³以下、平均孔径1 μm以下のポリイミド系樹脂からなる乾燥ゲルの多孔質体を得ることができる。特に、断熱性能および誘電性能に優れた多孔質体として、みかけ密度が800 kg/m³

以下、平均孔径が1 μm以下の多孔質体を提供することができる。さらに、大気圧で優れた断熱性能を有するみかけ密度が500 kg/m³以下、平均孔径が100 nm以下の多孔質体を提供することができる。また、比表面積が、BET法で測定した値が400 m²/g以上となるものを提供できる。一般的に、熱可塑性樹脂は、200℃以下で融解、軟化するため、耐熱温度は200℃以下である。また、熱硬化性樹脂でも、200℃以上になると熱分解が進行しはじめるが、耐熱温度は250℃程度である。これに対し、バルクのポリイミド系樹脂は、連続使用耐久温度が250℃以上であり、非定常的には400℃までの耐熱性を有しているといわれている。本発明の多孔質体は、多孔質体でないバルクのポリイミド系樹脂の耐熱性と同程度の耐熱性を有するため、優れた耐熱性を有する多孔質体を提供することができる。

【0030】また、大気圧下、平均温度24℃での熱伝導率が、0.025 W/mK以下であり、一般的なグラスウール熱伝導率の0.035 W/mKよりも低い値を有する多孔質体を提供できる。平均孔径が100 nm以下であれば、さらに低い熱伝導率(0.017 W/mK以下)の多孔質体を提供できる。さらに、アルミニウムやステンレス鋼のラミネートフィルム容器に、本発明の多孔質体を充填して真空封止すると、熱伝導率0.012 W/mK以下の優れた断熱性能を有する断熱体を得ることができる。また、周波数1 MHzでの比誘電率が約2以下である多孔質体を提供できる。周波数1 MHzでのバルクのポリイミド系樹脂の比誘電率が約3.3であり、バルク状態の物質において最も比誘電率の低いテトラフルオロエチレンの比誘電率約2よりも低い値を得られることから、本発明の多孔質体は、優れた高周波特性を有するといえる。

【0031】

【実施例】以下に、実施例を用いて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらにのみ限定されるものではない。

《実施例1》本実施例においては、A法にしたがって本発明の多孔質体を製造した。化合物aとして4, 4'-ヘキサフルオロイソプロピリデンビス(フタル酸無水物)、化合物bとして2, 2'-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)-ヘキサフルオロプロパンを用い、室温で両者がモル比で1:1になるように、N, N'-ジメチルアセトアミド(以下、「DMAc」という。)中で混合してポリイミド前駆体を合成した。この溶液をメタノールを用いて再沈澱させた後、乾燥した。得られた固体状態のポリイミド前駆体をチッ素気流下、100℃で1時間、200℃で2時間加熱処理してイミド化し、ポリイミド系樹脂を得た。得られたポリイミド10 gを、50 ccのテトラヒドロフラン(以下、「THF」という。)に溶解してポリイミド溶液を得た。こ

の溶液に架橋剤としてヘキサメチレンジイソシアネートを3g加え、55℃で3日間加熱してポリイミド湿潤ゲルを得た。このポリイミド湿潤ゲルをステンレス鋼製のオートクレーブに入れ、二酸化炭素を用いて50℃、9MPaで超臨界乾燥し、ポリイミド乾燥ゲルのエアロゲルを得た。以上のように、A法にしたがって作製した乾燥ゲルのみかけ密度は約300kg/m³、平均孔径は40nm、BET比表面積は600m²/gであった。また、300℃で2時間の恒温槽中に放置しても、みかけ密度などに変化はみられず、優れた耐熱性を有していた。得られた多孔質体の熱伝導率は、平均温度24℃において約0.020W/mKであった。また、多孔質体をアルミラミネートフィルムの容器内に挿入し、容器内圧を0.01Torrにした後、密閉して作製した断熱体の熱伝導率は、平均温度24℃において約0.008W/mKであり、優れた断熱性能を示した。

【0032】《実施例2》本実施例においては、B法にしたがって本発明の多孔質体を製造した。化合物aとして無水ピロメリット酸、化合物bとして3,3'-ジヒドロキシ-4,4'-ジアミノビフェニル、溶媒としてN-メチルピロリドン（以下、NMPという）を用い、実施例1と同様にしてポリイミド前駆体を合成した。この溶液をNMPで希釈してポリイミド前駆体の濃度が0.10g/ccの溶液を得た。この溶液に、架橋剤としてp-フタル酸クロライドを濃度0.04g/ccとなる量を加えて、80℃で加熱架橋してポリイミド前駆体の湿潤ゲルを得た。この湿潤ゲルを160℃で5時間加熱処理してポリイミド湿潤ゲルを得た。この処理によって、顕著な湿潤ゲルの収縮はみられなかった。このポリイミド湿潤ゲルをホルムアルデヒド水溶液に漬け、ついで、希釈塩酸を加えて80℃、2日間かけてさらに架橋処理を行った。この架橋したポリイミド湿潤ゲルをアセトンで溶媒置換した後に、減圧下で50℃で乾燥してポリイミド乾燥ゲルを得た。以上のように、B法にしたがって作製した乾燥ゲルのみかけ密度は、約180kg/m³、平均孔径は約100nm、BET比表面積は約800m²/gであった。また、300℃で2時間の恒温槽中に放置しても、みかけ密度などに変化はみられず、優れた耐熱性を有していた。

【0033】《実施例3》実施例2で作製したポリイミド乾燥ゲルを窒素雰囲気下、1000℃で1時間加熱して炭化処理を行い、炭素材からなる多孔質体を得た。この乾燥ゲルからの炭素材のみかけ密度は約200kg/m³、平均孔径は約90nm、BET比表面積は約800m²/gであった。若干の収縮をしているが、低密度の多孔質構造を維持していた。また、テスターによって電気抵抗率を測定したところ、カーボン化しているため、炭化処理する前の多孔質体よりも電気抵抗率が低下していた。

【0034】《実施例4》本実施例においては、C法に

したがって本発明の多孔質体を得た。化合物aとして4,4'-ヘキサフルオロイソプロピリデンビス（フタル酸無水物）、化合物bとして4,4'-ジアミノ-4"-ヒドロキシトリフェニルメタン、溶媒としてDMAcを用い、実施例1と同様にしてポリイミド前駆体を合成した。この溶液をメタノールに再沈澱したのちに乾燥して固体状態のポリイミド前駆体を得た。このポリイミド前駆体8gを50ccのm-クレゾールに溶解してポリイミド前駆体溶液を得た。この溶液に架橋剤としてスクンジアルデヒドを4g加え、160℃で1日間加熱して、架橋処理とイミド化処理を同時に行ってポリイミド湿潤ゲルを得た。湿潤ゲルの溶媒をm-クレゾールからメタノールに置換してから、ステンレス鋼製のオートクレーブに入れ、250℃、10MPaで超臨界乾燥して、ポリイミド乾燥ゲルのエアロゲルを得た。以上のように、C法にしたがって作製した乾燥ゲルのみかけ密度は約250kg/m³、平均孔径は約80nm、BET比表面積は約800m²/gであった。また、300℃で2時間の恒温槽中に放置しても、みかけ密度などに変化はみられず、優れた耐熱性を有していた。得られた多孔質体の熱伝導率は、平均温度24℃において約0.018W/mKであった。また、多孔質体をアルミラミネートフィルムの容器内に挿入し、容器内圧を10Torrにして密閉して作製した断熱体の熱伝導率は、平均温度24℃において約0.0108W/mKであり、優れた断熱性能を有していた。

【0035】《実施例5》本実施例においては、A法にしたがって本発明の多孔質体を製造した。化合物aとして無水ピロメリット酸、化合物bとして3,3'-ジヒドロキシ-4,4'-ジアミノビフェニルおよび4,4'-ジアミノジフェニルエーテルを、モル比で1:0.5:0.5となるようにNMPに混合し、ポリイミド前駆体を室温で合成した。この溶液をメタノールを用いて再沈澱させた後、乾燥した。これを再度NMPに溶解して、キャスト法によってシート状に加工し、乾燥したのちに、窒素雰囲気下200℃で3時間イミド化処理を行い、ポリイミド系樹脂シートを得た。このポリイミドシートをメタノール/水の混合溶媒に浸漬して50℃で1日間加温してポリイミド湿潤体を得た。この状態でさらに7日間加温を続けることでゲル化した。そして、このポリイミド湿潤ゲルを二酸化炭素を用いて超臨界乾燥してポリイミド乾燥ゲルを得た。以上のように、A法にしたがって作製した乾燥ゲルのみかけ密度は約500kg/m³、平均孔径は約700nm、BET比表面積は約450m²/gであった。次に、このポリイミド乾燥ゲルを、800℃の窒素雰囲気下で炭化処理し、炭素材からなる多孔質体を得た。この炭素材からなる多孔質体のみかけ密度は約800kg/m³、平均孔径は約600nm、BET比表面積は約500m²/gであり、テスターにより電気抵抗率の低下を確認した。

【0036】《実施例6》本実施例においては、D法にしたがって本発明の多孔質体を製造した。実施例5で用いた化合物aと化合物b、および溶媒としてTHF/メタノールを用い、実施例5と同様にしてポリイミド前駆体を合成した。この溶液にメタノールを混合し、架橋剤としてノボラックポリグリシジルエーテルおよび無水フタル酸を加えて、ポリイミド前駆体湿潤ゲルを得た。この湿潤ゲルを、窒素雰囲気下、60℃で3日間乾燥処理し、ポリイミド前駆体の乾燥ゲルを得た。さらに、窒素雰囲気下、150℃で1時間、200℃で1時間、250℃で1時間のイミド化処理を行い、ポリイミド乾燥ゲルを得た。以上のように、D法にしたがって作製した乾燥ゲルのみかけ密度は約250 kg/m³、平均孔径は約80 nm、BET比表面積は約600 m²/gであった。

【0037】《実施例7》化合物aとしてビスフェニルテトラカルボン酸無水物、化合物bとして3,3'-ジヒドロキシー-4,4'-ジアミノビフェニルを、室温でモル比で1:1となるようにDMAc中で混合し、ポリイミド前駆体を合成した。この溶液をトリエチルアミン水溶液で希釈してポリイミド前駆体トリエチルアミン塩を形成した。この混合溶液をメタノールに再沈澱して固体のポリイミド前駆体トリエチルアミン塩を得た。このポリイミド前駆体トリエチルアミン塩を、架橋剤であるテトラエトキシシランを含む水/エタノール溶液に加え、ポリイミド前駆体のトリエチルアミン塩が膨潤したエマルジョンを得た。このエマルジョンを、銅電極配線されたシリコン基板上にコーティングした。この基板を70℃で1時間、90℃で1時間、110℃で1時間加熱して架橋させてゲル化し、ついで乾燥処理を行った。さらに、真空中、200℃で2時間乾燥することによ

てイミド化を行い、ポリイミド乾燥ゲルの層間絶縁層を形成した。さらに、この上に化学気相法によってシリカの保護層を形成して半導体回路を得た。この半導体回路の層間絶縁層の見掛け密度は約400 kg/m³、平均孔径は約100 nmであった。層間絶縁層の電極間の比誘電率は、周波数1 MHzにおいて約1.4であり、このポリイミド系樹脂のバルクの比誘電率約3.3に対して低い値が得られた。このことによって、高周波での電力の漏洩は約半分に低減でき、信号伝搬遅延は1.5倍に改善された。

【0038】

【発明の効果】以上のように、本発明によれば、優れた耐熱性を有し、低密度で、平均孔径の小さな多孔質体を提供できる。また、本発明の多孔質体を用いると、低熱伝導率で断熱性能の優れた断熱体を提供できる。さらに、低誘電率で高周波領域の誘電性能に優れた絶縁体を提供でき、それを用いた半導体回路を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、本発明の多孔質体を用いた断熱体の断面図である。

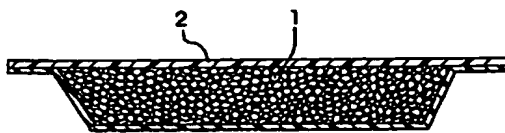
【図2】図2は、本発明の多孔質体を層間絶縁膜に用いた半導体回路の断面の模式図である。

【図3】図3は、本発明の多孔質体の製造工程を示す図である。

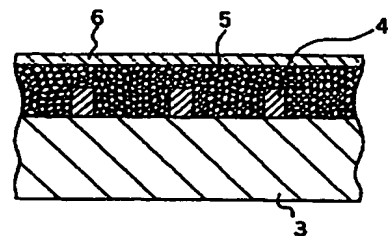
【符号の説明】

- 1 多孔質体
- 2 気体遮蔽性の容器
- 3 基板
- 4 層間絶縁膜
- 5 保護膜

【図1】



【図2】



【図3】

